

**New O-substituted chitins and chitosans prepared by acylation with two or more different carboxylic acid chlorides or anhydrides are useful as additives for cosmetics, e.g. shampoos and suntan lotions**

Patent Number: DE19857548  
Publication date: 2000-08-03  
Inventor(s): WACHTER ROLF (DE); RATHJENS ANDREAS (DE)  
Applicant(s): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19857548  
Application Number: DE19981057548 19981214  
Priority Number(s): DE19981057548 19981214  
IPC Classification: C08L5/08; A61K7/00  
EC Classification: A61K7/48N8L, C08B37/00M3B2  
Equivalents:

**Abstract**

A new O-substituted biopolymer is prepared by acylation of chitins and/or chitosans using at least two different carboxylic acid chlorides or anhydrides in the presence of an acid. An Independent claim is also included for preparation of the biopolymers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 198 57 548 C 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 5/08**  
A 61 K 7/00

②① Aktenzeichen: 198 57 548.3-44  
②② Anmeldetag: 14. 12. 1998  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 3. 8. 2000

DE 198 57 548 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Rathjens, Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE;  
Wachter, Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE-PS 37 13 099  
DE-OS 196 04 180  
EP 23 789

DERWENT-Abstract 1981-81269D/44 der SU  
802290;

⑤④ O-substituierte Biopolymere, Verfahren zur Herstellung und Verwendung

⑤⑦ Vorgeschlagen werden O-substituierte Biopolymere,  
die dadurch erhältlich sind, daß man Chitine und/oder  
Chitosane in Gegenwart von Säuren mit mindestens zwei  
verschiedenen Carbonsäurechloriden oder -anhydriden  
acyliert. Die neuen Polymere zeichnen sich durch eine  
verbesserte Alkohollöslichkeit aus und eignen sich insbe-  
sondere zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.

DE 198 57 548 C 1

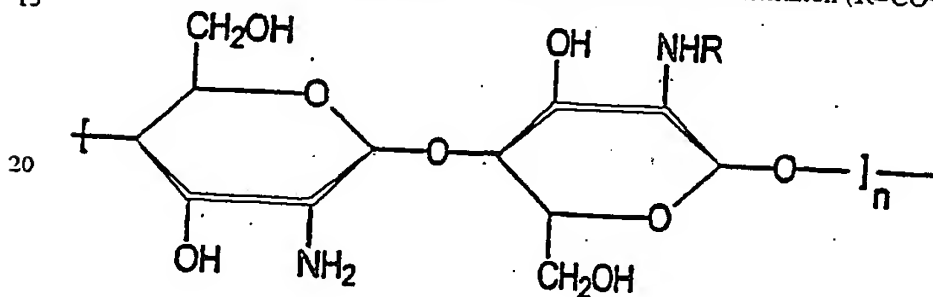
## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Biopolymeren und betrifft neue Chitin- und Chitosanderivate mit verbesserter Löslichkeit, die man durch O-Substitution erhält, ein Verfahren zur Herstellung der Stoffe sowie deren Verwendung in der Kosmetik.

## Stand der Technik

Chitine und Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt und dienen als Rohstoffe für kosmetische Mittel. Wegen der einfacheren Handhabung ist dabei der Einsatz von Chitosan bevorzugt. Chemisch betrachtet handelt es sich bei letzterem um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten ( $R=CO-CH_3$ ):



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitine und Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitine bzw. Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231–332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen.

Von Nachteil ist jedoch, daß sowohl Chitine wie auch Chitosane in wäßrig-neutralem bzw. basischem Medium nur eingeschränkt löslich sind. So läßt sich Chitosan nur in saurem Medium unter Salzbildung lösen, während Chitin in Wasser über den gesamten pH-Bereich unlöslich ist. Auch alkoholische kosmetische Zubereitungen, wie z. B. Haarsprays, Haarlacke oder Nagellacke, lassen sich wegen der unzureichenden Löslichkeit nur mit Schwierigkeiten herstellen. Des Weiteren ergeben sich beim Einsatz von Chitinen oder Chitosanen zusammen mit anderen Bestandteilen kosmetischer Mittel, vorwiegend solchen mit anionischem Charakter, Formulierungsschwierigkeiten, wie z. B. Ausflockungen, Phasentrennung und der gleichen. Um diese Nachteile zu überwinden, werden Chitosane häufig derivatisiert und damit bessere Lösungseigenschaften erhalten.

So wird in der Patentschrift SU 802 290 (Derwent-Abstract 1981-81269D/44) ein Verfahren dargestellt, in dem carboxylierte Chitosanderivate durch Umsetzung von Chitosan mit Dicarbonsäureanhydriden hergestellt werden. Im Zusammenhang mit der O-Acylierung von Chitinen und Chitosanen sei des Weiteren auf die Druckschriften DE 37 13 099 C2 (L'Oréal), DE 196 04 180 A1 (Henkel) und DE 35 37 333 A1 (Wella) hingewiesen. Auch in der Patentschrift EP 23 789 B1 werden organische Säureanhydride zur Acylierung eines Chitinderivates eingesetzt. Die Reaktion läuft jedoch in Gegenwart eines porositätsregulierenden Mittels und eines Tensides ab, so daß gelartige Substanzen mit definierter Porosität erhalten werden, die als Adsorbens in medizinischen Anwendungen dienen.

Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue Chitin- bzw. Chitosanderivate zur Verfügung zu stellen, welche sich bei mindestens gleichbleibenden anwendungstechnischen Eigenschaften durch eine verbesserte Wasser- und Alkohollöslichkeit auszeichnen, so daß die Nachteile des Stands der Technik zuverlässig vermieden werden.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind O-substituierte Biopolymere, die dadurch erhältlich sind, daß man Chitine und/oder Chitosane in Gegenwart von Säuren mit mindestens zwei verschiedenen Carbonsäurechloriden oder -anhydriden acyliert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die mit zwei verschiedenen Acylresten O-substituierten Chitin- und Chitosanderivate nicht nur durch ausgezeichnete gel- und filmbildende Eigenschaften auszeichnen, und sowohl feuchtigkeitsregulierende als auch antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, sondern gleichzeitig eine im Vergleich zu den Ausgangsstoffen deutlich verbesserte Klarlöslichkeit im neutralen und basischen Bereich, speziell bei pH = 6 bis 8 besitzen. Weitere Vorteile bestehen insbesondere in der verbesserten Alkohollöslichkeit, der höheren Verträglichkeit insbesondere mit anionischen Formulierungsbestandteilen sowie der gesteigerten Elektrolytbelastbarkeit.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von O-substituierten Biopolymeren, bei dem man Chitine und/oder Chitosane in Gegenwart von Säuren mit mindestens zwei verschiedenen Carbonsäurechloriden oder -anhydriden acyliert.

## Chitine und Chitosane

Unter Chitinen versteht der Fachmann Aminopolysaccharide mit Molekulargewichten von 100.000 bis 10.000.000, die sich aus Ketten von  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpften N-Acetyl-D-glucosaminresten zusammensetzen. Zur Herstellung der bevorzugten Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR 2701266 A1 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 44 42 987 A1 und DE 195 37 001 A1 (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 5.000.000, vorzugsweise 100.000 bis 1.000.000 sowie einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 50% sowie weiterhin bevorzugt eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen.

## Carbonsäurechloride

Unter Carbonsäurechloriden sind Verbindungen der folgenden Formel zu verstehen,



in der  $R^1CO$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Essigsäure, Propionsäure, die isomeren Buttersäuren, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elacostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

## Carbonsäureanhydride

Die Carbonsäureanhydride, die im Sinne der Erfindung für die Derivatisierung in Betracht kommen, leiten sich vorzugsweise von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ab. Umfaßt sind hierbei sowohl Anhydride von Dicarbonsäuren (= cyclische Dicarbonsäureanhydride) als auch Anhydride zweier Carbonsäuren (= lineare Carbonsäureanhydride). Typische Beispiele sind Anhydride auf Basis von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Methylbernsteinsäure, Phthalsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure und 1,2-Cyclohexandicarbonsäure-anhydrid. Bevorzugt ist der Einsatz von Malein-, Bernstein- und Glutarsäureanhydrid sowie deren Mischungen. Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Alkyl/Alkenylbernsteinsäuren, wie beispielsweise Hexyl-, 2-Hexenyl-, Octyl-, 2-Octenyl-, Nonyl-, 2-Nonenyl-, Decyl-, 2-Decenyl-, Undecyl-, 2-Undecenyl-, Tetrapropenyl-, Dodecyl-, 2-Dodecenyl-, Tetradecyl-, 2-Tetradecenyl-, Hexadecyl-, 2-Hexadecenyl-, Octadecyl-, 2-Octadecenyl-, Oleyl-, Eicosanyl- und 2-Docosenylbernsteinsäureanhydrid. Die Alkyl-/Alkenylbernsteinsäureanhydride sind durch En-Reaktion aus Maleinsäureanhydrid und 1-Alkenen und gegebenenfalls anschließender partieller Hydrierung zugänglich. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Gemische der genannten Carbonsäureanhydride eingesetzt.

Für eine besonders hohe Löslichkeit hat es sich als vorteilhaft erwiesen, mindestens ein  $C_2$ - $C_4$ -Carbonsäurechlorid oder -anhydrid und mindestens ein  $C_5$ - $C_{18}$ -Carbonsäurechlorid oder -anhydrid einzusetzen, wobei die Kombination aus Buttersäurechlorid und Caprinsäurechlorid bevorzugt ist. Weiterhin ist es empfehlenswert, die Carbonsäurechloride- bzw. -anhydride nach Kettenlänge und Mengenanteil so auszuwählen, daß sich im Acylierungsprodukt im Mittel eine  $C_5$ - $C_9$ -Substitution ergibt.

## Acylierung

Die Acylierung der Chitine bzw. Chitosane ist grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. [vgl. z. B. DE 37 13 099 C2 (L'Oréal) und DE 196 04 180 A1 (Henkel)]. Sie wird in saurem Milieu durchgeführt, üblicherweise werden hierfür Perchlorsäure, konzentrierte Schwefelsäure und/oder Alkansulfonsäuren eingesetzt. Die Acylierung durch Umsetzung von Chitin und/oder Chitosan mit Carbonsäureanhydriden in Gegenwart von wässrigen Alkansulfonsäuren kann wie folgt durchgeführt werden: Üblicherweise setzt man ein Molverhältnis von Polymer zu Anhydrid von 1 : 0,05 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1 : 0,2 bis 1 : 2,0 ein. Üblicherweise wird das Biopolymer zunächst in der wässrigen Alkansulfonsäure gelöst, dann erfolgt unter Rühren die portionsweise Zugabe des Carbonsäureanhydrids. Bei der Umsetzung von Chitin mit Carbonsäureanhydriden hat es sich als vorteilhaft erwiesen organische Säuren, wie beispielsweise Glutarsäure oder Bernsteinsäure in einem 2 bis 10-fachen molaren Überschuß zum Reaktionsansatz zuzugeben. Die Reaktionszeit kann 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, betragen. Die Reaktion wird in der Regel bei Temperaturen von  $-20$  bis  $+10^\circ\text{C}$  durchgeführt, bevorzugt ist die Umsetzung bei einer Temperatur unter  $5^\circ\text{C}$ . In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Temperatur zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $5^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt ist eine Temperatur um  $0^\circ\text{C}$ . Durch Eintragen in ein polares organisches Lösungsmittel kann das Reaktionsprodukt ausgefällt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Aceton, Butanon, Diethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol oder 2-Propa-

nol. Die Wahl des Lösungsmittels wird hierbei von der Kettenlänge des Carbonsäureanhydrids bestimmt. So sind bei Umsetzungsreaktionen mit Alkyl- und Alkenylbernsteinsäureanhydriden die Lösungsmittel Aceton, Butanon, Diethylether und Tetrahydrofuran bevorzugt. Je nach eingesetztem Dicarbonsäureanhydrid fällt das Reaktionsprodukt feinteilig oder gallertig aus. Durch mehrmaliges Digerieren mit einem der genannten Lösungsmittel kann das Reaktionsprodukt von überschüssiger Alkansulfonsäure befreit werden. In der Regel wird das Reaktionsprodukt in organischem Lösungsmittel resuspendiert, wobei vorzugsweise die Azidität des Produktes so eingestellt wird, daß sich in wässriger Lösung ein pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5 einstellt. Hierzu kann Natriummethanolat verwendet werden. Bei Reaktionen mit Alkyl-/Alkenylbernsteinsäureanhydriden (mit einer Kettenlänge des Restes ab 6) und Molverhältnissen von Polymer zu Anhydrid ab 1 : 3, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die von wässriger Alkansulfonsäure befreiten Reaktionsprodukte in ein Eis/Wassergemisch einzurühren, danach sofort auf einen pH-Wert von 5 einzustellen und den ausgefallenen Niederschlag abzusaugen. Der Substitutionsgrad der Reaktionsprodukte liegt in der Regel zwischen 0,01 und 2,0.

Als Alkansulfonsäuren können eingesetzt werden Methan-, Ethan-, Propan-, 2-Propan-, Butan-, Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan-, Nonan-, Decan-, Undecan- sowie Dodecansulfonsäure sowie deren Mischungen. Des weiteren können Benzolsulfonsäure sowie p-Toluolsulfonsäure eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methansulfonsäure. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß der Wassergehalt der Alkansulfonsäuren sich günstig auf die Reaktionsbedingungen auswirkt. Der Wassergehalt der Alkansulfonsäuren liegt in der Regel zwischen 0,5 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Gew.-%.

20

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen O-substituierten Biopolymere zeichnen sich durch gel- und filmbildende Eigenschaften aus, bauen in wässriger Lösung Viskosität auf, besitzen feuchtigkeitsregulierende und antimikrobielle Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, speziell kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Pflege- und Reinigungsmittel für Haut und Haare, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können.

#### Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die unter Verwendung der neuen O-substituierten Biopolymeren erhältlichen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimetriol oder Trimetriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von  $C_2$ - $C_{12}$ -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können des weiteren Kohlenwasserstoffe wie Squalan und Squalen eingesetzt werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus Mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2)  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydro-



xystearat oder Polyglycerindimerisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $C_{6-22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 11 65 574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin,
- (13) Polyalkylenglycole sowie
- (14) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 20 24 051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das  $C_{12/18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride; Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z. B.

Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylenetriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdiethylamin, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylate, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöl, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z. B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wässriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluss der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel  $[Al_2(OH)_3Cl] \cdot 2,5 H_2O$  entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stütz Zubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidylgluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrithion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in Cosm. Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidenborncampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);



- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0 818 450 A1 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0 694 521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutiinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;

- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Peritgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylaldehyd, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinöl, Orangenöl, Allylaminoglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbonilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

## Beispiele

### Beispiel 1

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden bei 0°C 21,2 g (100 mmol) Chitin in 150 ml konzentrierter Methansulfonsäure gelöst. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 2 h 51 ml (250 mmol) Decansäurechlorid und 26 ml (250 mmol) Buttersäurechlorid langsam zugetropft. Anschließend wurde die bernsteinfarbene Lösung in 700 ml Eiswasser gegeben, mit 25 Gew.-%iger Ammoniaklösung neutralisiert und das Produkt abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether abwechselnd mit Wasser und Diethylether gewaschen, in Ethanol gelöst und dann wiederholt filtriert, bis die Lösung klar war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Chitinderivat anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde ein Substitutionsgrad von 1,5 gefunden, die maximale Löslichkeit in Ethanol lag bei 25 Gew.-%.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit 20 g (100 mmol) Chitosan wiederholt. Es wurde ein Chitosanderivat mit einem Substitutionsgrad von 1,6 gefunden, dessen maximale Löslichkeit in Ethanol bei 56 Gew.-% lag.

# DE 198 57 548 C 1

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	2,0	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
<b>Emulgade® PL 68/50</b> Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
<b>Eumulgin® VL 75</b> Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
<b>Lanette® O</b> Cetearyl Alcohol	-	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocotate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Cetiol® PGL</b> Hexadecanol (and) Hexadecyl Laurate	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-
<b>O-substituiertes Chitosan</b> gem. Herstellbeispiel 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Gludrin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
<b>Generol® 122 N</b> Soia Sterol	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
<b>Copherol® 12250</b> Tocopherol Acetate	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5

(1-4) Haarspülung, (5-6) Haarkur, (7-8) Duschbad, (9) Duschgel, (10) Waschlotion

# DE 198 57 548 C 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung

Zusammensetzung (INCI)		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
5	<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
	<b>Texapon® K 14 S</b> Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
10	<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
	<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
	<b>Plantacare® 2000</b> Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
15	<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
	<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
20	<b>Emulgade® PL 68/50</b> Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
	<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
25	<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
	<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Diolethylhexostearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
30	<b>Monomuls® 90-L 12</b> Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
	<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
35	<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
	<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
40	<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
	<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
45	<b>Lamesoft® 156</b> Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
	<b>O-substituiertes Chitosan</b> gem. Herstellbeispiel 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
50	<b>Gluadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
	<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
	<b>Panthenol</b>	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
55	<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
	<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	-	5,0	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
60		-	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-	-

(11-14) Duschbad „Two-in-One“, (15-20) Shampoo

# DE 198 57 548 C 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung 2

Zusammensetzung (INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	30,0	-	-	25,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	10,0	30,0	-	20,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22,0	-	-	22,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	15,0	10,0	10,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® SE</b> Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5,0	5,0	5,0	-	-
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eumulgin® HRE 60</b> PEG 60 Hydrogenated Castor Oil	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	4,0
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-
<b>Monomuls® 90-O 18</b> Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	-
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	10,0
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	5,0
<b>Cetiol® SN</b> Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	2,0	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	1,0
<b>Myritol® 318</b> Coco Caprylate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	4,0	5,0	4,0
<b>Merlissenöl</b>	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-
<b>Bees Wax</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	40,0	60,0	60,0	-	-
<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>O-substituiertes Chitosan</b> gem. Herstellbeispiel 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Gluadin® AGP</b> Hydrolyzed Wheat Gluten	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Gluadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2,0	2,0	4,0	2,0	5,0	-	-	-	5,0	5,0
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
<b>Magnesium Sulfate Hepta Hydrate</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
<b>Citric Acid</b>	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0

(21-25) Schaumbad, (26) Softcreme, (27,28) Feuchtigkeitsemulsion, (29,30) Nachtcreme

# DE 198 57 548 C 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung 4

Zusammensetzung (INCI)		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
5	Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	2,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
	Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Disostearate	4,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Ambil® EM 90 Cetyl Dimethicone Copolyol	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-
	Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
	Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
15	Tegocare® PS Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-
	Eumulgin VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
20	Bees Wax	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
	Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
25	Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0
	Plantaren® 818 Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
	Finsolv® TN C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
30	Diocetyl Carbonate	5,0	4,0	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
	Cetiol® J 600 Oleic Erucate	2,0	-	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
	Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	3,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
35	Mineral Oil	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
	Cetiol® PGL Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
	O-substituiertes Chitosan gem. Herstellungsbeispiel 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
40	Panthenol / Bisabolol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Copherol® F 1300 Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
45	Neo Heliopan® Hydro Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
	Neo Heliopan® 303 Ozocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
	Neo Heliopan® BB Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
50	Neo Heliopan® E 1000 Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
	Neo Heliopan® AV Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
55	Uvinul® T 150 Octyl triazone	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
	Zinc Oxide	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
	Titanium Dioxide	-	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-
60	Glycerin (86 Gew.-%ig)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

(31) W/O-Sonnenschutzcreme, (32-34) W/O-Sonnenschutzlotion, (35, 38, 40) O/W-Sonnenschutzlotion  
(36, 37, 39) O/W-Sonnenschutzcreme

65

## Patentansprüche

1. O-substituierte Biopolymere, dadurch erhältlich, daß man Chitine und/oder Chitosane in Gegenwart von Säuren mit mindestens zwei verschiedenen Carbonsäurechloriden oder -anhydriden acyliert.



# DE 198 57 548 C 1

2. Verfahren zur Herstellung von O-substituierten Biopolymeren, bei dem man Chitine und/oder Chitosane in Gegenwart von Säuren mit mindestens zwei verschiedenen Carbonsäurechloriden oder -anhydriden acyliert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 5.000.000 einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem Acetylierungsgrad im Bereich von 5 bis 95% einsetzt. 5
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäurechlorid oder -anhydrid und mindestens ein C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäurechlorid oder -anhydrid einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen von Buttersäurechlorid und Caprinsäurechlorid einsetzt. 10
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäurechloride bzw. -anhydride nach Kettenlänge und Mengenanteil so auswählt, daß sich im Acylierungsprodukt im Mittel eine C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-Substitution ergibt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitine und/oder Chitosane – bezogen auf die Monomerbausteine – und die Summe der Carbonsäurechloride bzw. -anhydride im molaren Verhältnis von 0,1 bis 1,5 einsetzt. 15
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acylierung in Gegenwart von Methansulfonsäure durchführt.
10. Verwendung der O-substituierten Biopolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -